
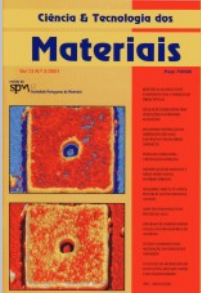



- Sobre o equilíbrio de uma parede adiabática móvel	Rodrigo de Abreu	
- Experimental validation of the shrinkage of thermoplastics moulded with constraints	A.J. Pontes e A.S.Pouzada	
- Microelectrodes and arrays. Properties and advantages	C.A.C.Sequeira e R.M.F.Lobo	
N.º2 / 2001		
Título	Autor(es)	capa
- Resistência ao impacto de compósitos com a inserção de fibras ópticas	Abílio P.Silva e Tessaleno C.Devezas	
- Células de combustível para aplicações na indústria automóvel	C.M.Rangel, R.A.Silva e P.P. da Luz	
- Mecanismos de reacção na inertização de lamelas galvanicas com materiais cerâmicos	Jorge Magalhães, Rui Silva, J.A.Labrincha e Fernando Castro	
- Pilhas de combustível: a revolução começou	C.A.C. Sequeira	
- Identificação de amiantos e fibras artificiais em materiais fibrosos	M. O. Braga Reis e A.Santos Silva	
- Measuring aspects of a rock texture by automated image analysis	Maria José G.A.Matos	
- Aspectos tribológicos da prótese da anca	J.Paulo Davim e N.Marques	
- Diagrama de fases do sistema Al-Cu-Zr, na zona mais rica em alumínio	D.Souares e F.Castro	
- Estudo comparativo da modelação da extrusão de polímeros	A.Gaspar-Cunha e J.A.Covas	
- Evolução da microscopia de efeito túnel aplicada a interfaces líquido-sólido	R.F.M.Lobo e C.A.C.Sequeira	
N.º3 / 2001		
Título	Autor(es)	capa
- Estudo de secções verticais do sistema Cu-Li-Mg por calorimetria diferencial de varrimento	M.H.Braga e L.F.Malheiros	
- Simulação da progressão de dano e fractura de ligações aparafusadas em materiais compósitos laminados	P.P.Camanho e F.L.Matthews	
- Modelação numérica elastoplástica da fadiga de contacto do aço AFNOR 32CDV13	L.Coelho, A.Dias, H.P.Lieurade, P.Merrien, H.Maitournam e K.Dang Van	
- Amalgamas dentárias - Estudo da corrosão relativa de suas fases constituintes (PARTE II)	H.A.Acciari, A.C.Guastaldi e C.M.A.Brett	
- Influência da amplitude de deslocamento no fretting de aços de baixo teor em carbono	M.C. Gaspar e A.Ramalho	
- Avaliação da capacidade de oito tipos (alguns naturais e outros sintéticos) de grãos adiantados, usados para compor pontas abrasivas odontológicas, em desgastar um substrato vítreo	César Antunes de Freitas, Ana Rita Rodrigues Bianchi e Eduardo Carlos Bianchi	
- Comportamento tribológico de uma liga Al-Si e de um compósito Al-Si/SiCp em deslizamento sobre ferro fundido	J.R.Gomes, S.J.Crnkovic, R.M.Pereira e A.S.Miranda	
- Análise dinâmica da tendência para o equilíbrio num modelo simples: a 2ª Lei de Newton $f = ma$ e a 2ª Lei da Termodinâmica $dS \geq 0$	Rodrigo de Abreu	
- No centenário do ensaio Charpy	A.A. Sousa e Brito	
- Tarnishing of copper surfaces	C.A.C.Sequeira	
N.º4 / 2001		

ESTUDO DE SECÇÕES VERTICAIS DO SISTEMA Cu-Li-Mg POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO

M. H. Braga* e L. F. Malheiros

*Instituto Superior de Engenharia do Porto

R. Dr. Roberto Frias, 4200 Porto

Tel: +351 22 8349180, Fax: +351 22 2002148, email: mbraga@fe.up.pt

GMM/IMAT, Secção de Metalurgia, Dep. Eng.^a Metalúrgica e de Materiais, F.E.U.P.

Rua dos Bragas, 4099 Porto Codex.

Tel: +351 22 2041790, Fax: +351 22 2041792, email: lfmf@fe.up.pt

* Autor para quem deverá ser enviada a correspondência

Resumo: O sistema Cu-Li-Mg só foi, até ao momento, alvo de estudos por Mel'nik *et al.* que, com base nos resultados de ensaios de DRX, definiram a secção isotérmica a 643 K; a única fase ternária detectada corresponde à estequiometria $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$. No presente trabalho, começou por se desenvolver um estudo, em DRX e MEV/EDS, que permitiu confirmar a existência daquela fase ternária à temperatura ambiente. Além disso, foi desenvolvida uma primeira modelização que relaciona os valores experimentais obtidos e os de Mel'nik *et al.* com a energia de Gibbs das fases que constituem o sistema. Reconhecido o facto dos valores experimentais serem manifestamente escassos e não cobrirem temperaturas próximas da curva de *liquidus*, afigurou-se necessário desenvolver estudos em CDV/ATD. Assim, foram feitas experiências em ATD de “fluxo contínuo” com amostras correspondentes a três secções verticais. Os resultados obtidos para a secção vertical relativa a $x_{\text{Li}} \cong 0.05$ foram comparados com a modelização dessa mesma secção.

Palavras chave: Cu-Li-Mg, CDV/ATD, modelização termodinâmica

Abstract:

The Cu-Li-Mg was, until this moment, been just studied by Mel'nik *et al.* These authors had studied the system by XRD at 643 K. The only ternary compound they have found was $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$. In the present work we've started by studying the system by means of XRD and SEM/EDS and we were able to confirm the existence of $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$. Besides that, it was

developed a first assessment that relates our experimental work and the one from Mel'nik *et al.* with the Gibbs energies of the phases that constitute the system.

As the experimental work was still not enough to assess the ternary at all range of temperatures, specially near *liquidus*, we have done some measurements on DTA/DSC with samples corresponding to three vertical sections. The results obtained for $x_{Li} \cong 0.05$ were compared with the assessed vertical section.

Key words: Cu-Li-Mg, DTA/DSC and thermodynamic assessment.

Introdução

A concepção e o desenvolvimento de ligas industriais com microestrutura controlada, bem como a optimização dos parâmetros de produção durante a solidificação ou até mesmo o tratamento térmico, implicam o conhecimento profundo dos diagramas de equilíbrio dos sistemas envolvidos. Efectivamente, a optimização das propriedades mecânicas dos materiais e dos processos metalúrgicos envolvidos na sua elaboração implica uma interpretação minuciosa, tanto qualitativa como quantitativa, das transformações de fases que ocorrem nos tratamentos térmicos, sobretudo às temperaturas mais elevadas.

Infelizmente, para alguns sistemas os dados disponíveis na literatura sobre a constituição dos sistemas ternários manifestam-se incompletos, para já não falar dos sistemas quaternários. Por outro lado, de uma maneira geral, não são indicadas as composições das diferentes fases em equilíbrio. Finalmente, para além da escassez de dados experimentais, há a acrescentar a falta de coerência entre esses dados. Tais dados poderiam ser determinados por via experimental o que acarretaria um extenso e oneroso trabalho de elaboração de ligas, análise térmica diferencial assim como de tratamentos térmicos associados a uma análise metalográfica.

Um meio mais rápido e mais barato de determinar um diagrama de fases consiste em associar um cálculo termodinâmico a um número reduzido de experiências sobre ligas previamente seleccionadas. Tal aproximação tem por objectivo a constituição de uma base de dados que, associada a programas de cálculo mais ou menos complexos, permitirá calcular/comprovar os equilíbrios de fases nos intervalos de composição/temperatura mais importantes para os sistemas

de relevância industrial. A eficácia de tal aproximação já foi comprovada, por exemplo, no estudo de sistemas intervenientes na elaboração de aços rápidos, semicondutores e superligas.

No caso do sistema Cu-Li-Mg, os dados publicados até ao momento [1] são relativos a estudos desenvolvidos por DRX (difracção por raios X), tendo sido definida a secção isotérmica desse sistema a 643 K. Nesse trabalho, Mel'nik *et al.* detectaram uma fase ternária ($\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$), com composição 60 % at. Mg, 8 % at. Li, e 32 % at. Cu, e estrutura ortorrômbica com $a = 5.24 \text{ \AA}$, $b = 8.99 \text{ \AA}$ e $c = 54.33 \text{ \AA}$. Verificaram igualmente que o composto Cu_2Mg dissolve aproximadamente 13 % at. Li, que a solubilidade do Li no CuMg_2 é aproximadamente 1 at % e que não há dissolução apreciável do Cu no Mg (hc-A3) e no Li (ccc-A2).

Face à escassez de dados sobre o sistema, desenvolveu-se um estudo, à temperatura ambiente, recorrendo a amostras preparadas no *Baikov Intitut of Metallurgy* de Moscovo. Numa primeira fase, as amostras, no estado bruto de vazamento ou arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico a temperaturas previamente seleccionadas, foram analisadas em DRX e MEV/EDS (microscopia electrónica de varrimento / análise por dispersão de energias). Com base nos resultados obtidos e nos de Mel'nik *et al.* [1], foi desenvolvida uma primeira modelização que relaciona os valores experimentais com a energia de Gibbs das fases que constituem o sistema. Rapidamente se constatou a necessidade de dispor de maior número de valores experimentais pelo que se deu início aos estudos em CDV/ATD (calorímetro diferencial de varrimento / análise térmica diferencial).

Finalmente, e com o objectivo de identificar devidamente as fases em equilíbrio a diferentes temperaturas, procedeu-se à análise de uma amostra (Nº 6) em DRX a altas temperaturas.

Materiais e Técnicas Experimentais

As amostras utilizadas nos ensaios foram obtidas a partir da fusão de elementos quimicamente puros: 99.96% Cu, 99.80% Li e 99.96% Mg. A fusão processou-se em forno eléctrico de resistências, com as amostras contidas em cadinhos de alumina, sob uma atmosfera composta por uma mistura de 75% LiCl e 25% LiF a fim de limitar as perdas de Li. Após fusão, as ligas foram vazadas num molde cilíndrico, com um diâmetro de 16 mm, onde arrefeceram. A composição

das amostras foi determinada por espectrofotometria de absorção atómica em quatro laboratórios distintos; os resultados das análises apresentam uma incerteza de ~5 %.

Os ensaios de análise térmica foram levados a cabo num equipamento de ATD de “fluxo contínuo”, *SHIMADZU – 50*, a operar entre a temperatura ambiente e os 1003 K. As amostras N° 1 e N° 2 (ver Fig.1) foram, por sua vez, ensaiadas num aparelho de análise térmica diferencial, *Shimadzu*, a operar entre a temperatura ambiente e os 1773 K.

As amostras foram ensaiadas em células de aço inoxidável especialmente concebidas para fecharem quase hermeticamente e com um volume interno ligeiramente superior ao das amostras. Apesar de todas estas precauções, que permitiram uma melhoria da fiabilidade das curvas obtidas, há amostras que ainda apresentaram, a certas temperaturas, indícios de oxidação.

Por sua vez, os ensaios de DRX a altas temperaturas tiveram lugar num difractómetro *Philips*, do Instituto Pedro Nunes de Coimbra, segundo a configuração de focagem Bragg - Brentano. A este equipamento está acoplada uma câmara para altas temperaturas, modelo HKT 16. O filamento de aquecimento é de platina e o termopar de Pt – Pt90/Rh10. Utilizou-se um ânodo de cobalto, uma tensão de 40kV e uma corrente de 35 mA.

Finalmente, de referir que o estudo recaiu sobre amostras cujas composições pertencem a quatro secções verticais do diagrama de fases, correspondentes às fracções atómicas seguintes: $x_{Mg} = 0.512$, $x_{Cu} = 0.097$, $x_{Cu} = 0.039$ e $x_{Li} \cong 0.050$ (ver Fig. 1).

Resultados e Discussão

Por cada composição ensaiada, foram efectuados pelo menos quatro ciclos de aquecimento/arrefecimento, recorrendo sempre a amostras diferentes. Foram utilizadas taxas de aquecimento/arrefecimento de 5, 10 e 20 K/min. Os valores experimentais, apresentados nas Figuras 2, 3, 4, 6 e 7, foram obtidos, sempre que possível, a partir das curvas registadas para uma taxa de aquecimento/arrefecimento de 5 K/min.

No intuito de comparar os resultados das observações de MEV/EDS e de DRX à temperatura ambiente, os publicados por Mel'nik *et al.* [1] assim como os obtidos a partir das modelizações já efectuadas sobre os binários limítrofes, procedeu-se à modelização do sistema Cu-Li-Mg. Esta

modelização, que não poderá ser considerada definitiva, foi levada a cabo recorrendo ao “software” *Thermo-Calc* [2] com os parâmetros da energia de Gibbs para as diferentes fases obtidos pelos autores em modelizações anteriores [3].

Os resultados dessa modelização são apresentados nas Figuras 5, 6 e 7.

Conclusões

(i) Os pontos experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD, com diferentes amostras cujas composições pertencem à mesma secção vertical do diagrama, revelam uma boa coerência entre si. Assim, por exemplo, os resultados obtidos relativamente à secção com $x_{Mg} = 0.512$ (ver Fig. 3) indiciam a existência de duas reacções invariantes, a $T = 702\text{ K}$ e $T \cong 747\text{ K}$, na gama de composições delimitada pelas amostras N° 10 e N° 4. Nessa mesma figura, poder-se-á perspectivar igualmente a configuração da linha de liquidus relativa a esta secção.

(ii) A secção isotérmica, à temperatura ambiente, modelizada a partir dos parâmetros obtidos pelos autores é coerente com as observações registadas, para a temperatura ambiente, em MEV/EDS e DRX e com os publicados por Mel’nik *et al.* Contudo, não poderá ser considerada definitiva visto ser necessário dispor de muitos mais dados experimentais que permitam desenvolver uma modelização mais fiável.

(iii) As secções verticais modelizadas a partir dos parâmetros obtidos pelos autores constituem igualmente uma primeira abordagem. Apesar de alguns pontos experimentais serem consonantes com o diagrama modelizado, existem grandes discrepâncias noutras zonas do diagrama, sobretudo na gama de composições $0.45 < x_{Mg} < 0.65$, levando a supor que as reacções invariantes que ocorrem nesse intervalo de composições terão lugar a uma temperatura inferior à calculada.

Referências

- [1] E. V. Mel’nik, M. F. Mitrofanova, P. I. Kripyakevich, M. Yu Teslyuk (decd.), A. N. Malinkovick (L’vov), *Izvest. Akad. Nauk SSSR Met.*, 3, 1976, pp. 200-204
- [2] B. Sundman, B. Jasson, J. O. Andersson, *CALPHAD*, 9, 1985, pp. 153-190

[3] M. H. Braga, L. F. Malheiros, M. Hämäläinen, Proc. of the 15th International Conference on Chemical Thermodynamics, Porto, 1998, C4–12

Agradecimentos

Um agradecimento muito especial para os Profs. Alberto Sereno, José Domingos Santos e Eng^o César Correia.

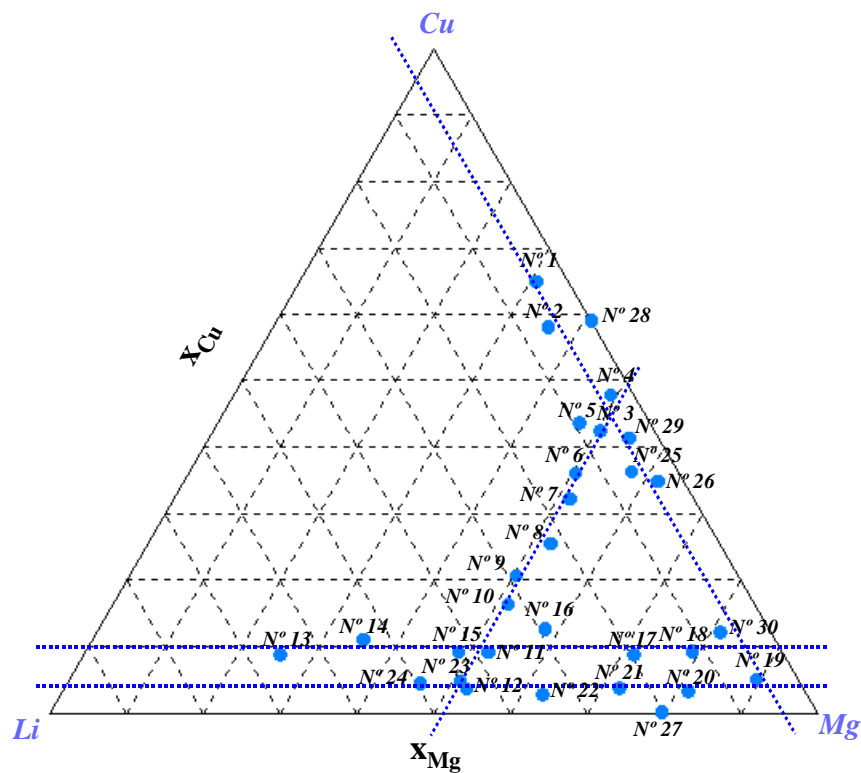


Figura 1 – Identificação, sobre o triângulo de Gibbs relativo ao sistema Cu-Li-Mg, da composição química das amostras estudadas. A tracejado estão representadas as linhas correspondentes às secções verticais estudadas.

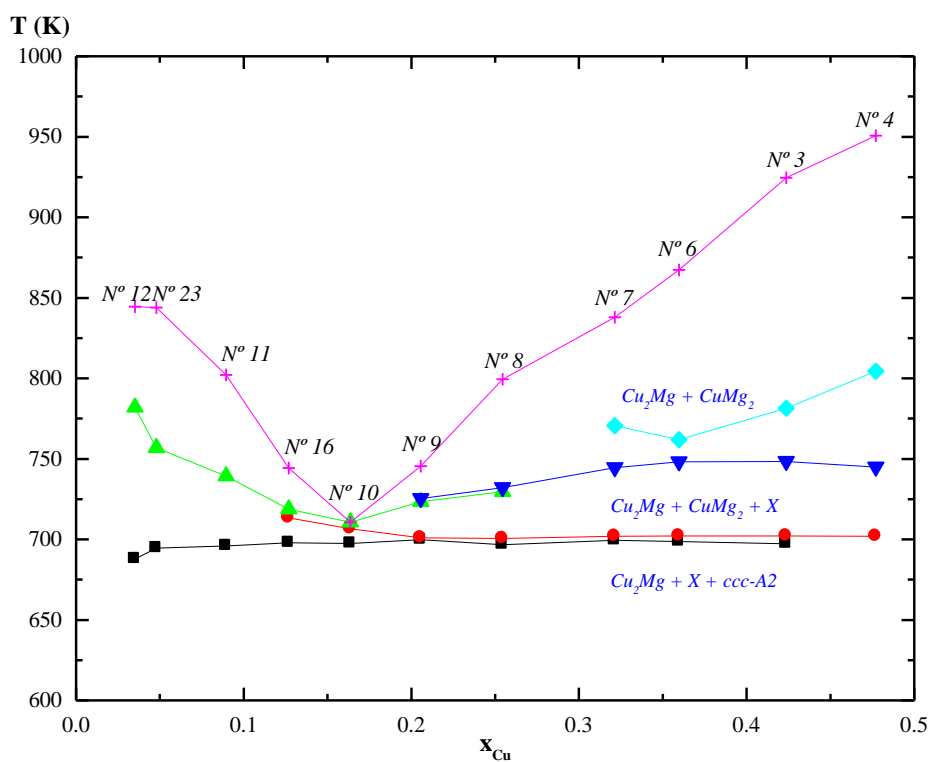


Figura 2 – Pontos experimentais obtidos a partir das curvas registadas nos ensaios de CDV/ATD com as amostras relativas à secção vertical para $x_{Mg} = 0.512$. Sobre a figura, são registadas as fases identificadas, por DRX a altas temperaturas, na amostra N° 6.

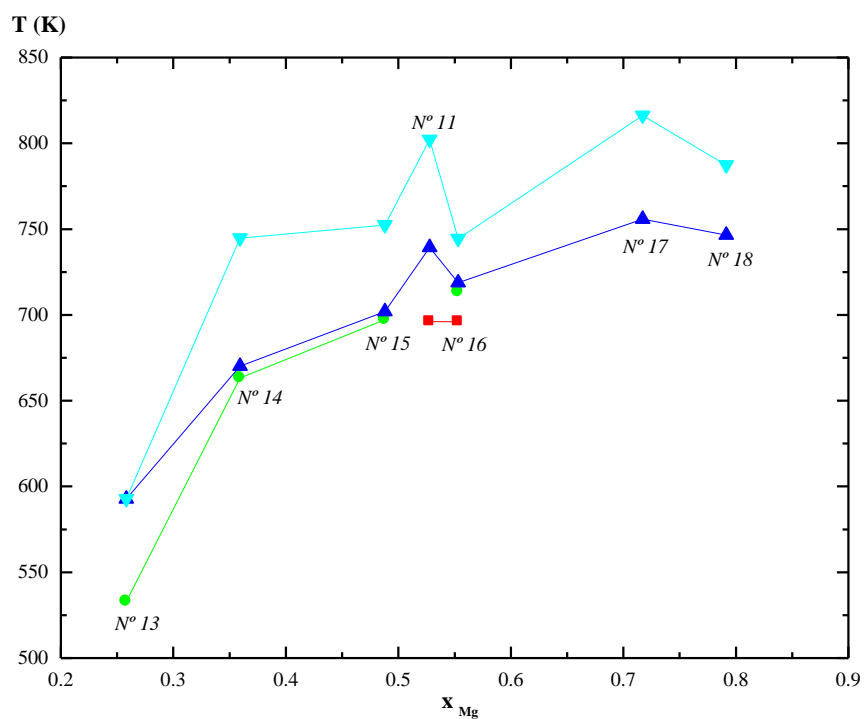


Figura 3 – Pontos experimentais obtidos a partir das curvas registadas nos ensaios de CDV/ATD com as amostras relativas à secção vertical para $x_{Cu} = 0.097$.

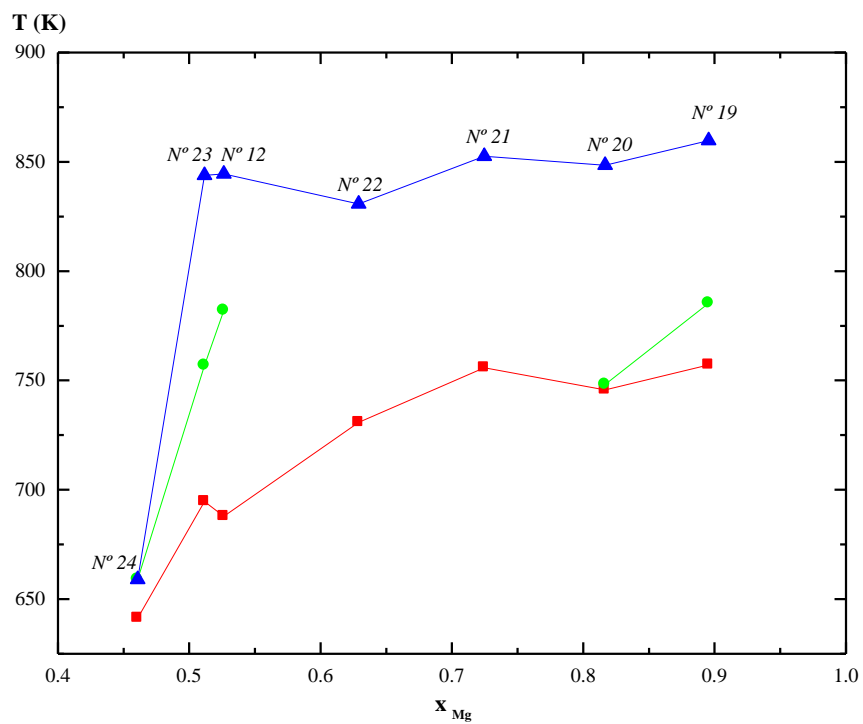


Figura 4 – Pontos experimentais obtidos a partir das curvas registadas nos ensaios de CDV/ATD com as amostras relativas à secção vertical para $x_{Cu} = 0.039$.

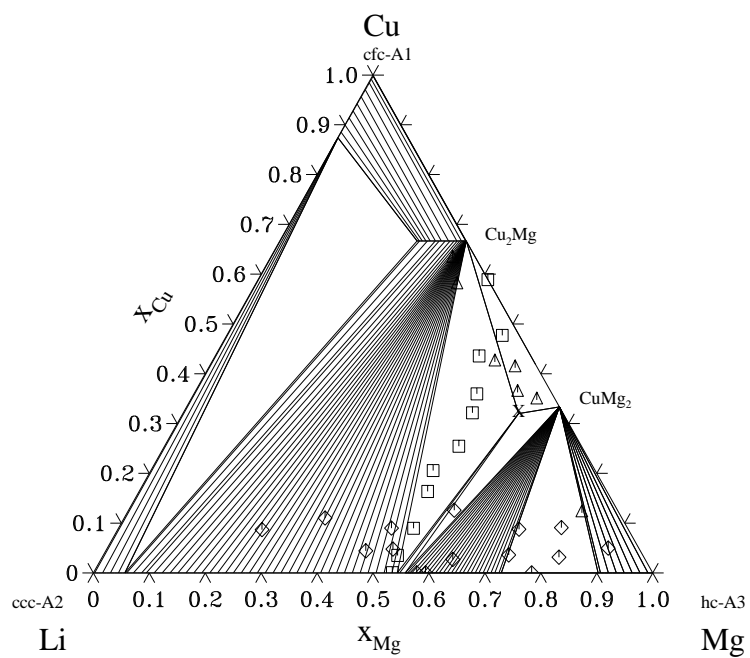


Figura 5 – Secção isotérmica, à temperatura ambiente, modelizada com os parâmetros obtidos pelos autores em [3].

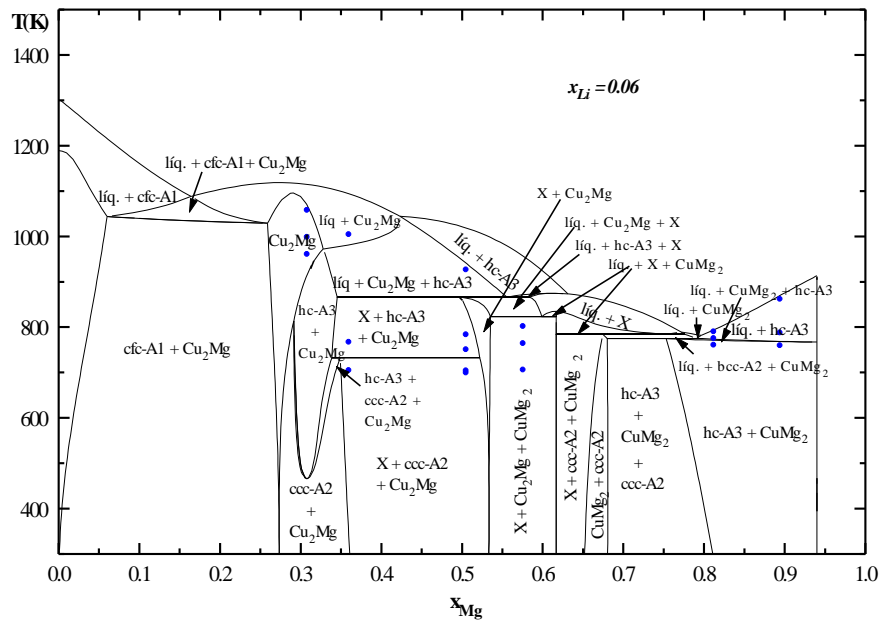


Figura 6 – Secção vertical, para $x_{Li} = 0.06$, modelizada com os parâmetros obtidos pelos autores em [3]; inserção dos pontos experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD.

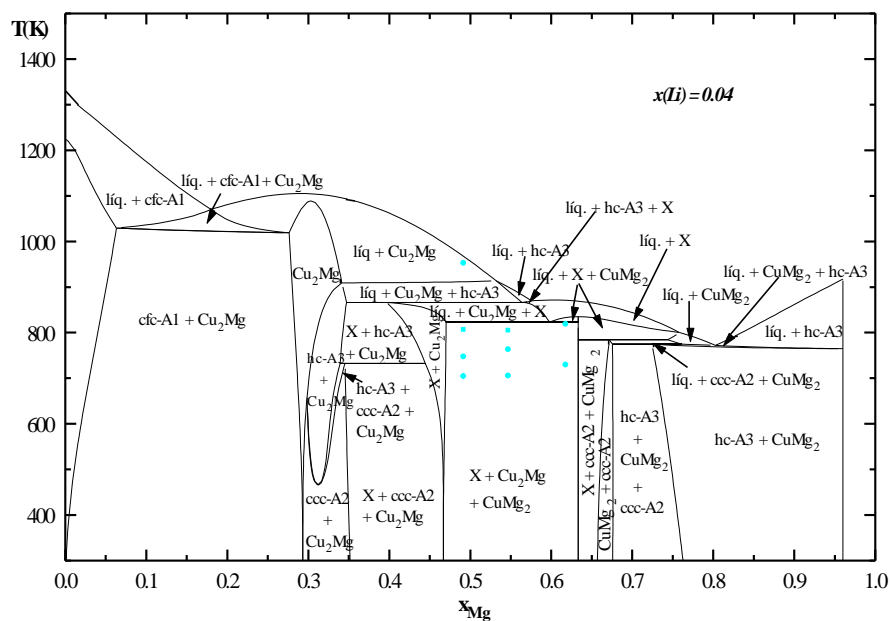


Figura 7 – Secção vertical, para $x_{\text{Li}} = 0.04$, modelizada com os parâmetros obtidos pelos autores em [3]; inserção dos pontos experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD.